

含高价银的无机抗菌剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及含高价银的固体无机抗菌剂及其制备方法。特别涉及含有二价银、三价银或四价银的固体无机抗菌剂，该含高价银的无机抗菌剂可广泛用于生产抗菌塑料制品、抗菌纤维制品、抗菌织物、抗菌涂料和抗菌洁具等。

背景技术

银离子、铜离子和锌离子等具有抗菌、抗真菌和抗病毒功能。在金属离子中，银离子的抗菌活性最高。当今有各种含银无机抗菌剂用作抗菌材料，并用这种抗菌材料制成塑料制品、抗菌织物、抗菌日用品、抗菌家电制品、抗菌运动制品、卫生医疗制品和建筑材料等。

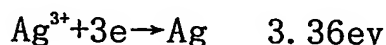
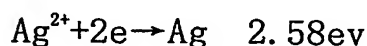
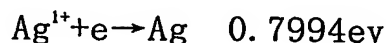
含银无机抗菌剂多种多样，如 US4, 911, 898 和 US4, 938, 958 公开了关于含银沸石的技术。US5, 296, 238 和 US5, 441, 717 公开了含银磷酸锆无机抗菌剂，如 $\text{Ag}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Ag}_{0.05}\text{H}_{0.05}\text{Na}_{0.90}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_2$ 等。上述含银无机抗菌剂中的银均为一价银离子与 Na^+ 交换后负载在沸石载体或磷酸锆载体上。

日本特开平 6-263612 和特开平 6-263613 是将含银抗菌剂，如含银磷酸锆（磷酸钛和磷酸锡），在分散剂存在下，在有机溶剂中用氧化锆球研磨，以增强其抗菌性能。

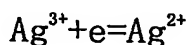
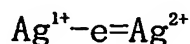
JP2000-68914 披露将无机抗菌剂用醋酸等处理以增强其抗菌性

能。

但上述的含银抗菌剂均为一价银抗菌剂，而银离子的抗菌性能与其价态密切相关，银离子的抗菌顺序是： $\text{Ag}^{3+} > \text{Ag}^{2+} > \text{Ag}^{1+}$ 。虽然不同价态的银对不同菌种的抗菌性能也有所不同，但一般认为二价 Ag 的抗菌性能为一价 Ag 的 50-250 倍， Ag^{1+} ， Ag^{2+} 和 Ag^{3+} 的电位如下：



将氧化银 Ag_2O ，经强氧化剂氧化后，可转化为过氧化银，即 Ag_2O_2 。过氧化银分子中有一个三价银原子和一个一价银原子，即 $\text{Ag}-\text{O}-\text{Ag}=\text{O}$ ，这种化合物较 Ag_2O 的抗菌活性高。将过氧化银溶于浓酸中，如硝酸、硫酸、高氯酸或磷酸中，瞬时可产生 Ag^{3+} 和 Ag^{1+} 离子，而后通过下式过程，



在酸性溶液中生成稳定的 Ag^{2+} 。

虽然人们知道，二价银比一价银具有更高的抗菌活性，但如 US5, 017, 295 提供的含二价银的杀菌剂，由于其仅能在浓酸的液体环境下稳定存在，因此，其操作、使用和运输十分麻烦并有极大的危险性。

为此，US5, 089, 275 提供了一种含有二价银的固体杀菌剂组合物，该组合物通过将酸性液态二价银络合物与无水硫酸钙混合形成稳定

的水合固体基质而得以制备。该含二价银的固体杀菌剂虽然解决了上述液体状态的二价银杀菌剂所存在的问题，但在该含二价银的固体杀菌剂中，由于二价银不是通过离子交换而负载在固体载体上，因此，仍然存在着产品长期存放的稳定性问题。并且由于该固体杀菌剂组合物具有水溶性，而使其应用领域受到限制，即，只能用于对泳池、浴盆和工业用冷却装置中的水进行清洁。

因此，还需要更深入地研究开发含有二价银的固体抗菌剂以使其在更广泛的领域中得以应用。

发明内容

本发明旨在提供一种含高价银的无机抗菌剂，其特征在于，其含有基于抗菌剂总量的 2%重量到 6%重量的二价银、三价银或四价银，所述高价银通过离子交换反应负载在固体载体上。

本发明还提供含高价银的无机抗菌剂的制备方法，该方法包括如下步骤：将可进行离子交换的固体载体加入到所述含高价银的溶液中，所述含高价银的溶液中，二价银离子的浓度为 2-8 %重量，优选为 3.5-5%重量；充分搅拌得到的浆状物以使高价银离子与所述固体载体上的可交换离子发生离子交换反应；过滤并干燥得到的固体产物，得到含高价银的无机抗菌剂。

本发明还进一步提供含高价银的无机抗菌剂在抗菌织物、抗菌日用品、抗菌塑料制品、抗菌医疗用品和器械、抗菌建材、抗菌陶瓷、抗菌洁具和抗菌家电中的应用。

附图说明

图 1 分别是一价银和二价银的 XPS 图。

具体实施方式

本发明的含高价银的无机抗菌剂含有基于抗菌剂总量，2 %重量到 6%重量，优选为 2%重量到 5%重量，更优选为 3.7%重量的二价银、三价银或四价银，其中所述高价银通过离子交换反应负载在固体载体上，所述无机抗菌剂的平均粒径为 1.0-10.0 μm ，优选为 1.0-2.0 μm 。

用于本发明的所述固体载体为可发生离子交换的载体，优选为：磷酸锆钠、磷酸钛钠、磷酸锡钠或沸石，该沸石优选 A 型沸石、X 型沸石或 Y 型沸石。

本发明的含高价银的无机抗菌剂的制备方法包括如下步骤：将可进行离子交换的固体载体加到所述含高价银的溶液中；充分搅拌得到的浆状物以使高价银离子与所述固体载体上的可交换离子发生离子交换反应；过滤并干燥得到的固体产物，由此得到含高价银的无机抗菌剂。

上述方法中，所述含高价银的溶液为过氧化银溶解在过硫酸盐或浓硝酸中制成的含二价银的水溶液、含三价银的高碘酸水溶液和含四价银的银酸水溶液。

所述的固体载体与所述含高价银的溶液以体积比为 1: 6-10，优选为 1 : 8 混合。所述固体载体与高价银之间的离子交换反应在 pH

为 1 到 5, 优选 3 到 3.5, 温度为 30°C-80°C, 优选为 55°C-65°C, 更优选为 60°C 的条件下反应 2-8 小时, 优选 4 到 6 小时, 更优选为 6 小时, 其中用 20% 的 NaOH 或 KOH 水溶液调节反应体系的 pH 值。

本发明的含高价银的无机抗菌剂的制备方法中, 所述的过滤干燥步骤包括将滤饼充分水洗至 pH 为 5 到 6, 优选为 6, 并在 110°C 到 140°C, 优选 120°C 干燥大约 1-2 小时, 然后在温度为 800°C 到 1000°C, 优选为 900°C, 煅烧 2-4 小时, 优选煅烧 2 小时; 再用气流粉碎机粉碎至平均粒径为 1.0-10.0 μm , 优选为 1.0-2.0 μm 。

在本发明中, 二价银离子与磷酸锆(钛、锡)钠等离子交换剂反应, 可交换其中的如 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的一部分钠离子, 优选交换其中的 10%-60% 的钠离子, 更优选交换其中的 30% 的钠离子。也可交换 A 型沸石、X 型沸石、Y 型沸石上的钠离子等, 从而可将二价银负载在上述载体上, 制成含二价银的无机抗菌剂。也可以采用相同的方法, 将三价银如高碘酸银和四价银如银酸等负载在磷酸锆钠或沸石上, 制成更高价态的无机抗菌剂。

另外, 二价银离子化合物与磷酸盐反应, 可制成二价银磷酸盐, 与钼酸盐反应可制成 AgOMoO_3 无机抗菌剂。

下面以实施例的方式具体说明本发明, 应理解的是本发明的保护范围决不仅限于下列实施例。

实施例 1

在装有搅拌器、控制器的 1000ml 三颈玻璃瓶中, 加入 800ml 去离子水, 0.026 摩尔过硫酸钾 (6.94g), 在搅拌下, 加入 0.017 摩尔

过氧化银 (4.25g) 搅拌直至过氧化银完全溶解后, 加入 100g 磷酸锆钠 $[\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3]$, 用 20% 氢氧化钠溶液调整溶液的 pH 至 3-3.5, 加热使混合物的温度达到 60°C 反应 6 小时, 将反应物冷却至室温, 过滤并用水洗涤滤饼至 pH 为 6 后, 将滤饼在 120°C 干燥约 1.0 小时, 并于 900°C 煅烧约 2 小时, 将煅烧的物质用气流粉碎机粉碎成平均粒径为 2 μm 的粉末, 得到含银 3.7% 重量的载银磷酸锆型无机抗菌剂 100g。

实施例 2

制造方法同实施例 1, 将 100g 磷酸锆钠用 100gA 型沸石代替, 制得含银 3.7% 重量的 A 型沸石型无机抗菌剂 100g。

实施例 3

在装有搅拌器、控制器的 1000ml 三颈玻璃瓶中, 加入 800ml 去离子水, 0.077 摩尔浓硝酸 (4.85g), 在搅拌下, 加入 0.017 摩尔过氧化银 (4.25g) 搅拌直至过氧化银完全溶解后, 加入 100g 磷酸锆钠 $[\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3]$, 用 20% 的氢氧化钠调整溶液的 pH 至 3-3.5, 加热使混合物温度达到 60°C, 反应 6 小时, 然后将反应物冷却至室温, 按照实施例 1 的方法过滤、洗涤、干燥、煅烧、用气流粉碎机粉碎至平均粒径为 2 μm 的粉末, 得到含银 3.7% 重量的载银磷酸锆型无机抗菌剂 100g。

实施例 4

制造方法同实施例 3, 将 100g 磷酸锆钠用 100gA 型沸石代替制得含银 3.7% 重量的 A 型沸石型无机抗菌剂 100g。

图 1 的 XPS 分析表明了实施例 1 制成的二价银磷酸锆与市售的一

价银的磷酸锆的区别。

抗菌实验

将实施例 1 制备的二价银磷酸锆与市售一价银磷酸锆无机抗菌剂进行抗菌实验。

将一价银磷酸锆钠无机抗菌剂以 1%重量加在丙烯酸酯类漆油中, 搅拌 30 分钟, 使漆油与抗菌剂充分混匀, 而后喷涂在金属板上。

同样将本发明的二价银磷酸锆无机抗菌剂以 0.75%重量加在丙烯酸类漆油中, 搅拌 30 分钟, 使漆油充分与抗菌剂混匀, 而后喷涂在金属板上。

分别测定上述两个试样的抗菌效果, 抗菌试验方法按中华人民共和国卫生部 2002 年《消毒技术规范—抑菌试验》, 即用膜复盖法执行。

结果如下:

抗菌试验结果

试验样品	供试微生物菌株	0 小时接触后细菌 含量 cfu/cm ²	24 小时接触后细菌 含量 cfu/cm ²	抗菌率 (%)
加 1 %重量 一价银磷酸 锆钠无机抗 菌剂漆油	大肠埃希氏菌 (<i>Escherichia coli</i>) ATCC 25922	7.8×10 ⁴	< 2	> 9999
	金黄色葡萄球菌 (<i>Staphylococcus aureus</i>) ATCC 6538	1.7×10 ⁵	6	99.99
加 0.75 %重 量二价银磷 酸锆钠无机 抗菌剂漆油	大肠埃希氏菌 (<i>Escherichia coli</i>) ATCC 25922	7.8×10 ⁴	< 1	> 9999
	金黄色葡萄球菌 (<i>Staphylococcus aureus</i>) ATCC 6538	1.7×10 ⁵	6	99.99

抗菌试验结果表明,二价银磷酸锆钠无机抗菌剂较一价银磷酸锆钠无机抗菌剂的抗菌性能好。这种抗菌漆油可用于喷涂扶手、电脑、电话、玩具和木地板等。

权利要求书

1. 一种含高价银的无机抗菌剂, 其特征在于, 其含有基于抗菌剂总量的 2%重量到 6%重量的二价银、三价银或四价银, 所述高价银通过离子交换反应负载在固体载体上。

2. 如权利要求 1 所述的含高价银的无机抗菌剂, 其中所述的固体载体选自: 磷酸锆钠、磷酸钛、磷酸锡或沸石。

3. 如权利要求 2 所述的含高价银的无机抗菌剂, 其中所述的沸石选自 A 型沸石、X 型沸石或 Y 型沸石。

4. 如权利要求 1 所述的含高价银的无机抗菌剂, 其中含有基于抗菌剂总量的 3.7%重量的二价银、三价银或四价银。

5. 如权利要求 1 所述的含高价银的无机抗菌剂, 其中所述无机抗菌剂的平均粒径为 1.0-10.0 μm , 优选为 1.0-2.0 μm 。

6. 含高价银的无机抗菌剂的制备方法, 该方法包括如下步骤:

将可进行离子交换的固体载体加入到所述含高价银的溶液中;

充分搅拌得到的浆状物以使高价银离子与所述固体载体上的可交换离子发生离子交换反应;

过滤并干燥得到的固体产物, 得到含高价银的固体无机抗菌剂。

7. 如权利要求 6 所述的含高价银的无机抗菌剂的制备方法, 其中所述含高价银的溶液为过氧化银溶解在过硫酸盐或浓硝酸中制成的含二价银的水溶液、含三价银的高碘酸水溶液和含四价银的银酸水

溶液。

8. 如权利要求 6 所述的含高价银的无机抗菌剂的制备方法, 其中所述的固体载体选自: 磷酸锆钠、磷酸钛、磷酸锡或沸石。

9. 如权利要求 6 所述的含高价银的无机抗菌剂的制备方法, 其中所述的固体载体与所述含高价银的溶液的体积比为 1: 6-10, 优选为 1 : 8。

10. 如权利要求 6 所述的含高价银的无机抗菌剂的制备方法, 其中所述固体载体与含高价银之间的离子交换反应在 pH 为 1 到 5, 优选 3 到 3.5, 温度为 30℃-80℃, 优选为 55℃-65℃, 更优选在 55℃ 的条件下反应 2-8 小时, 优选 4 到 6 小时, 其中用 20%NaOH 或 KOH 调节反应体系的 pH 值。

11. 如权利要求 6 所述的含高价银的无机抗菌剂的制备方法, 其中所述的过滤干燥步骤包括将滤饼充分水洗至 pH 为 5 到 6, 优选为 6, 并在 110℃到 140℃, 优选 120℃干燥 1-2 小时。

12. 如权利要求 11 所述的含高价银的无机抗菌剂的制备方法, 该方法还包括煅烧和粉碎步骤, 其中煅烧温度为 800℃到 1000℃, 优选为 900℃, 载银磷酸锆煅烧时间为 2-4 小时; 粉碎步骤包括在气流粉碎机中粉碎至平均粒径为 1.0-10.0 μm, 优选为 1.0-2.0 μm 。

13. 含高价银的无机抗菌剂在抗菌织物、抗菌日用品、抗菌塑料制品、抗菌医疗用品和器械、抗菌建材、抗菌陶瓷、抗菌洁具和抗菌家电中的应用。

1/1

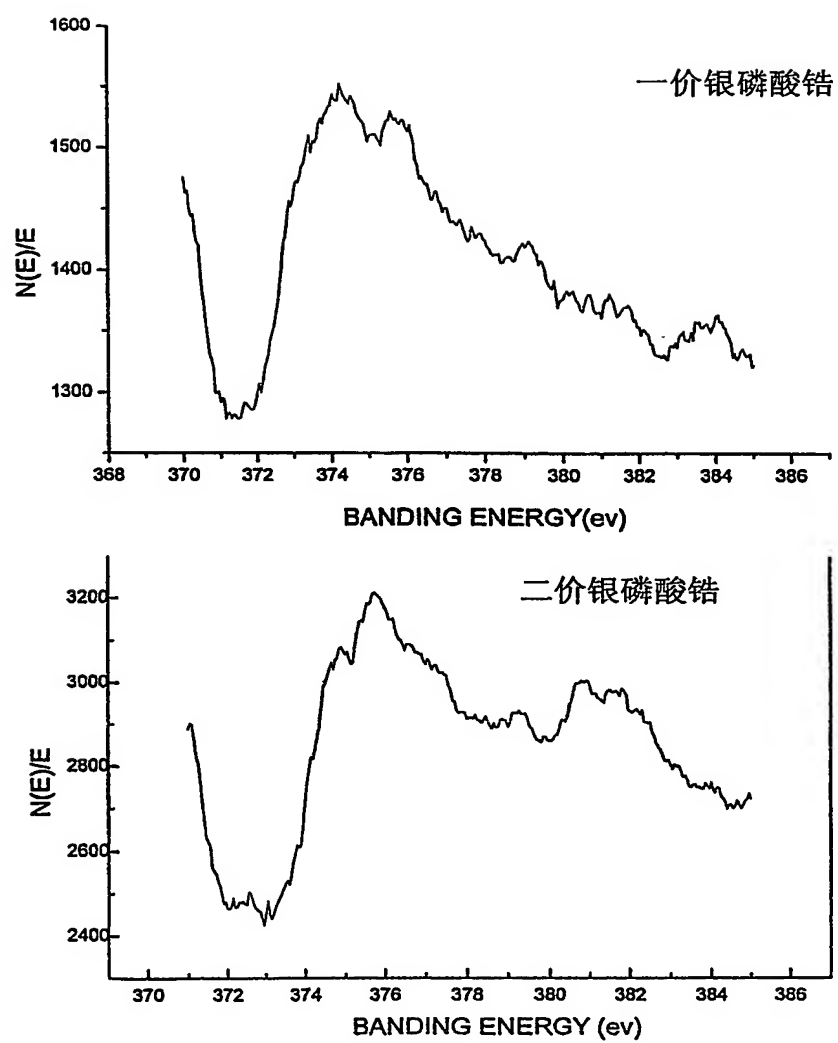


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2004/001218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

ICP7 A01N59/16 A01N25/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7 A01N C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, PAJ, CA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1286915A (TAIXING NANOMETER MATERIAL FACTORY INST) 14.March.2001 (14.03.2001), the whole ducunment	1,2,4,5,13
A	US5,089,275 (Marvin S. Antelman) 18.Feb.1992 (18.02.1992), the whole ducunment	1-13
A	US5,073,382 (Marvin S. Antelman) 17.Dec.1991 (17.12.1991), the whole ducunment	1-13
A	US5,017,295 (Marvin S. Antelman) 21.May.1991 (21.05.1991), the whole ducunment	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28.Dec.2004 (28.12.2004)	Date of mailing of the international search report 27 . JAN 2004 (27 . 01 . 2004)
Name and mailing address of the ISA/ 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, 100088 Beijing, China Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer LI Xinzh Telephone No. (86-10)62085684



INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2004/001218

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP6-263612A (SINTOKOGIO LTD) 20.Sep.1994(20.09.1994), the whole ducunment	1-13
A	CN1214867A(JIANG Huade), 28.Apr.1999(28.04.1999), the whole ducunment	1-13
A	YAN Jianhua et al: "Effect of ambient conditions on the antibacterial activity of antibacterial agent based on sodium titanium phosphate" Chin J Prev Med, Vol 36, No 2, March 2002, Page114-116	1-13

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2004/001218

Patent document cited search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN1286915A	14-03-2001	none	
US5,089,275	18-02-1992	WO9219554A1	12-11-1992
		AU2006992A	21-12-1992
US5,073,382	17-12-1991	JP3220145B2	22-10-2001
		WO9219555A1	12-11-1992
		AU1996792A	21-12-1992
		EP0585350A1	09-03-1994
		JP6511189T	15-12-1994
		EP0585350A4	18-05-1994
		AU669480B	13-06-1996
		EP0585350B1	24-07-1996
		DE69212472E	29-08-1996
		CA2102433C	14-03-2000
US5,017,295	21-05-1991	none	
JP6-263612A	20-09-1994	JP3063019B2	12-07-2000
CN1216867A	28-04-1999	none	

BEST AVAILABLE COPY

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2004/001218

A. 主题的分类

ICP7 A01N59/16 A01N25/08

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

-B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC7 A01N C02F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, PAJ, CA

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN1286915A (中国科学院固体物理研究所泰兴纳米材料厂) 2001 年 3 月 14 日(14.03.2001), 参见全文	1,2,4,5,13
A	US5,089,275 (Marvin S. Antelman) 1992 年 2 月 18 日(18.02.1992), 参见全文	1-13
A	US5,073,382 (Marvin S. Antelman) 1991 年 12 月 17 日(17.12.1991), 参见全文	1-13
A	US5,017,295 (Marvin S. Antelman) 1991 年 5 月 21 日(21.05.1991), 参见全文	1-13
A	JP6-263612A(SINTOKOGIO LTD) 1994 年 9 月 20 日(20.09.1994), 参见全文	1-13

☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2004 年 12 月 28 日(28.12.2004)

国际检索报告邮寄日期

27.1月 2005 (27.01.2005)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

李新芝



电话号码: (86-10)62085684

BEST AVAILABLE COPY

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2004/001218

C(续). 相关文件

类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN1214867A(蒋华德), 1999 年 4 月 28 日(28.04.1999), 参见全文	1-13
A	严建华等: “环境因素对磷酸钛钠抗菌剂抗菌活性的影响”, 中华预防医学杂志, 第 36 卷第 2 期, 2002 年 3 月, 第 114-116 页	1-13

BEST AVAILABLE COPY

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2004/001218

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1286915A	2001 年 3 月 14 日	无	
US5,089,275	1992 年 2 月 18 日	WO9219554A1	1992 年 11 月 12 日
		AU2006992A	1992 年 12 月 21 日
US5,073,382	1991 年 12 月 17 日	JP3220145B2	2001 年 10 月 22 日
		WO9219555A1	1992 年 11 月 12 日
		AU1996792A	1992 年 12 月 21 日
		EP0585350A1	1994 年 3 月 9 日
		JP6511189T	1994 年 12 月 15 日
		EP0585350A4	1994 年 5 月 18 日
		AU669480B	1996 年 6 月 13 日
		EP0585350B1	1996 年 7 月 24 日
		DE69212472E	1996 年 8 月 29 日
		CA2102433C	2000 年 3 月 14 日
US5,017,295	1991 年 5 月 21 日	无	
JP6-263612A	1994 年 9 月 20 日	JP3063019B2	2000 年 7 月 12 日
CN1216867A	1999 年 4 月 28 日	无	

BEST AVAILABLE COPY